Lycée technique Mohamed V
Centre des classes préparatoires
Béni Mellal

M.P.S.I

COURS DE CHIMIE

MPSI

CHIMIE DES SOLUTIONS

EL FILALI SAID

Table des matières

1 Réactions chimiques

1.1 Définitions

Soit un système ,siège d'une réaction chimique dont l'équation chimique est :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots$$

- *(1) dit sens direct et (2) sens indirect.*
- A_i *réactif et* A_i' *produit .*
- ν *cœfficient stœchiométrique.*

Remarque *: L'équation précédente peut s'écrire sous la forme :*

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_i A_i = 0$$

avec : $\begin{cases} \nu_i < 0 & \text{pour les réactifs} \\ \nu_i > 0 & \text{pour les produits} \end{cases}$

1.2 L'avancement de la réaction ξ

Lorsque le système évolue pendant le temps dt *, la quantité de matière varie. prenons l'exemple suivant :*

	αA	$+$	βB	$\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}$	γC	$+$	δD
t_o	$n_A(t_o)$		$n_B(t_o)$		$n_C(t_o)$		$n_D(t_o)$
$t_o + dt$	$n_A(t_o + dt)$		$n_B(t_o + dt)$		$n_C(t_o + dt)$		$n_D(t_o + dt)$

• *Si* $n_{réactif}(t_o) < n_{réactif}(t_o + dt) \Longleftrightarrow n_{produit}(t_o) > n_{produit}(t_o + dt) \Longrightarrow$ *sens indirect c'est à dire sens (2).*
• *Si* $n_{réactif}(t_o) > n_{réactif}(t_o + dt) \Longleftrightarrow n_{produit}(t_o) < n_{produit}(t_o + dt) \Longrightarrow$ *sens direct c'est à dire sens (1).*
• *On pose :* $dn(X) = n_X(t_o + dt) - n_X(t_o)$ *variation élémentaire de la quantité de matière de l'élément* X*, qui peut être positive ou négative.*
• *On appelle l'avancement élémentaire* $d\xi$ *de la réaction la quantité*

$$d\xi = \frac{1}{\nu} dn(X) \qquad (en\ \ mol)$$

avec $\nu > 0$ *pour les produits et* $\nu < 0$ *pour les réactifs.*
Donc pour la réaction :

$$\alpha A \quad + \quad \beta B \quad \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \quad \gamma C \quad + \quad \delta D$$

on a :

$$-\frac{dn(A)}{\alpha} = -\frac{dn(B)}{\beta} = \frac{dn(C)}{\gamma} = \frac{dn(D)}{\delta} = d\xi$$

$(\alpha, \beta, \gamma, \delta) \in \mathbb{R}_+^{*4}$.
Cette quantité est indépendante des constituants A_i ; elle caractérise le déroulement de la réaction dans le système étudié.
L'avancement d'une réaction ξ est borné entre ξ_{min} et ξ_{max} ; en effet :supposons que A est un réactif donc $\xi(A) = -\frac{1}{\alpha}(n_A(t) - n_A(t=0))$ donc :

- $\xi_{min} = \frac{1}{\alpha}(n_A(t=0) - n_A(t \to \infty))$
- $\xi_{max} = \frac{n_A(t=0)}{\alpha}$

On retient que ξ vérifie :

$$\xi_{min} \leqslant \xi \leqslant \xi_{max}$$

1.3 Le quotient de la réaction $\mathbb{Q}_r$

Soit la réaction chimique : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots$

On appelle le quotient de la réaction avec ***toutes les espèces sont en solution diluée*** *la grandeur sans dimension $\mathbb{Q}_r$ définie par :*

$$\mathbb{Q}_r = \frac{\left(\frac{[A_1']}{C_o}\right)^{\nu_1'}\left(\frac{[A_2']}{C_o}\right)^{\nu_2'}\cdots}{\left(\frac{[A_1]}{C_o}\right)^{\nu_1}\left(\frac{[A_2]}{C_o}\right)^{\nu_2}\cdots} = \frac{\prod_{i=1}^{N}\left(\frac{[A_i']}{C_o}\right)^{\nu_i'}}{\prod_{i=1}^{N}\left(\frac{[A_i]}{C_o}\right)^{\nu_i}}$$

Avec : $C_o = 1\ mol/\ell$ la concentration standard.
On tire que le quotient de la réaction est une grandeur sans dimension qui dépend des concentrations de toutes les espèces en solution ainsi la température.
Remarque :
Pour ne pas alourdir l'expression du quotient de la réaction ,on remplace la concentration standard par sa valeur sans oublier que le quotient de la réaction est une grandeur sans dimension.

1.4 La constante d'équilibre K

Lorsque le système évolue alors les concentrations varient jusqu'à l'avancement de la réaction atteint sa valeur limite ξ_∞ et les concentrations restent constantes : on dit que le système est dans un état d'équilibre.

On pose :

$$\mathbb{Q}_r(t \to +\infty) = \mathbb{Q}_{eq}(T) = \frac{\prod_{i=1}^{N} [A'_i]_{eq}^{\nu'_i}}{\prod_{i=1}^{N} [A_i]_{eq}^{\nu_i}} = \mathbf{K}(T)$$

C'est la loi d'action de masse dite aussi loi de ***Guldberg et Waage*** *.*
$\mathrm{K}(T)$ *: est une grandeur sans unité qui ne dépend que de la température , appelée constante d'équilibre.*
On définit le pK *par*

$$\mathbf{pK} = -\log \mathbf{K} \Longleftrightarrow \mathbf{K} = 10^{-\mathbf{pK}}$$

Si K *est grand alors* pK *est petit et vice versa*

1.5 Critère de l'évolution

Soit une réaction chimique dont le quotient de la réaction est $\mathbb{Q}_r$ *et de constante d'équilibre* K *:*

- *Si* $\mathbb{Q}_r = \mathrm{K}$ *:le système n'évolue pas ,il est dans son état d'équilibre.*
- *Si* $\mathbb{Q}_r > \mathrm{K}$ *:le système évolue dans le sens indirect c'est à dire sens (2).*
- *Si* $\mathbb{Q}_r < \mathrm{K}$ *:le système évolue dans le sens direct c'est à dire sens (1).*

1.6 Quelques propriétés utiles de la constante d'équilibre K

- *Soit la réaction chimique :*

$$\alpha A \quad + \quad \beta B \quad \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \quad \gamma C \quad + \quad \delta D$$

▷
$$\mathbf{K}_{direct} = \frac{1}{\mathbf{K}_{indirect}}$$

▷ *Si on multiplie cette équation par un réel* p *alors :* $\mathbf{K}_p = (\mathbf{K})^p$

- *Soient deux réactions chimiques* R_1 *et* R_2 *chacune est caractérisée par sa constante d'équilibre* K_1 *et* K_2 *alors :*

▷ $\mathbf{K}(R_1 + R_2) = \mathbf{K}_1 \times \mathbf{K}_2$ *et* ▷ $\mathbf{K}(R_1 - R_2) = \dfrac{\mathbf{K}_1}{\mathbf{K}_2}$

- *Soit* ξ *l'avancement d'une réaction chimique :*

▷ *Si* $\xi \to \xi_{max}$ *alors la réaction est dite totale ou quantitative.*
▷ *Si* $\xi \to \xi_{min} = 0$ *alors le système n'évolue pas : il est dans un état d'équilibre.*

Autrement dit :soit la réaction chimique :

	A	$+$	B	$\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}$	C	$+$	D
$n(t=0)$	100		100		0		0
$n(t \to \infty)$	a		a		$100-a$		$100-a$

Critère 100% *: Un réaction est quantitative si 100% des réactifs vont réagir (c'est à dire* a *=0).*

$$\mathbf{K}_{100} \to +\infty$$

Critère 99% *: Un réaction est quantitative si 99% des réactifs vont réagir (c'est à dire* a *=1).*

$$\mathbf{K}_{99} = \frac{99 \times 99}{1 \times 1} \approx 10^4$$

Critère 90% *: Un réaction est quantitative si 90% des réactifs vont réagir (c'est à dire* a *=10).*

$$\mathbf{K}_{90} = \frac{90 \times 90}{10 \times 10} \approx 100$$

Critère 97% *: Un réaction est quantitative si 97% des réactifs vont réagir (c'est à dire* a *=3).*

$$\mathbf{K}_{97} = \frac{97 \times 97}{3 \times 3} \approx 10^3$$

2 RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

2.1 Définitions

▶ *un acide de Bronsted est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un proton H^+ ou de provoquer la liberation d'un proton du solvant .*

$$\underset{acide}{A} \rightleftarrows \underset{particule\,\acute{e}chang\acute{e}e}{H^+} + \underset{base}{B}$$

A et B forment un couple acide base qu'on note A/B

Exemple

$$\begin{array}{rcccc} HBr & \rightleftarrows & H^+ & + & Br^- \\ HNO_3 & \rightleftarrows & H^+ & + & NO_3^- \\ NH_4^+ & \rightleftarrows & H^+ & + & NH_3 \\ C_6H_5OH & \rightleftarrows & H^+ & + & C_6H_5O^- \\ CO_2 + H_2O & \rightleftarrows & H^+ & + & HCO_3^- \\ Cu^{2+} + 2H_2O & \rightleftarrows & 2H^+ & + & Cu(OH)_2 \end{array}$$

Remarque :

$$\begin{array}{rcccc} H_3PO_4 & \rightleftarrows & H^+ & + & H_2PO_4^- \\ H_2PO_4^- & \rightleftarrows & H^+ & + & HPO_4^{2-} \\ HPO_4^{2-} & \rightleftarrows & H^+ & + & PO_4^{3-} \end{array}$$

▷ *L'acide phosphorique est un triacide (polyacide).*

▷ *l'acide sulfurique H_2SO_4 est diacide.*

$$\begin{array}{rcccc} H_2SO_4 & \rightleftarrows & H^+ & + & HSO_4^- \\ HSO_4^- & \rightleftarrows & H^+ & + & SO_4^{2-} \end{array}$$

▶ *une base de Bronsted est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton.*

Exemple :

$$\begin{array}{rcl} NH_3 + H^+ & \rightleftarrows & NH_4^+ \\ CO_3^{2-} + H^+ & \rightleftarrows & HCO_3^- \\ HCO_3^- + H^+ & \rightleftarrows & H_2CO_3(H_2O + CO_2), pluie\,acide \end{array}$$

• $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} *jouent le rôle d'un acide et d'une base :* ***ampholytes***

• CO_3^{2-} *est une dibase.*

Conclusion :

Toute réaction chimique acido-basique résulte de l'échange de la particule H^+ entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

Exemple :

$$\left\{ \begin{array}{rcl} CH_3COOH & \leftrightarrows & H^+ + CH_3COO^- \\ NH_4^+ & \leftrightarrows & NH_3 + H^+ \end{array} \right\} \Longrightarrow CH_3COOH + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + CH_3COO^-$$

D'une façon générale l'équation d'une réaction chimique acidobasique s'écrit :

$$A_1 + B_2 \rightleftarrows B_1 + A_2$$

▶ *L'eau qui joue le rôle du solvant présente deux couples acide-base :*

▷ H_3O^+/H_2O : $H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$

▷ H_2O/OH^- : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

On conclut que l'eau est un amphotère (ou ampholyte)

▶ ***pH d'une solution*** *:*

On définit le pH d'un solution dilué par :

$$pH = -\log\frac{[H_3O^+]}{C_0}$$

avec $C_0 = 1mol\ell^{-1}$ *; Qu'on peut écrire :*

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log h$$

avec $h = [H_3O^+]$.

Remarque *:*

• $[H_3O^+]$ *en* $mol.\ell^{-1}$.

• H_3O^+ *représente* H^+ *solvaté en effet*

$$H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$$

• *Le pH de l'eau pure à* $25°C$ *est égal à 7. donc* $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}\,mol.\ell^{-1}$

• *Le produit ionique de l'eau* $\mathbf{K}_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ `ne dépend que de la température`

• $\mathbf{pK_e} = -\log \mathbf{K}_e = pH + pOH (= 14$*à 25* $°C)$ *avec* $pOH = -\log[OH^-]$

$$pH + pOH = \mathbf{pK_e}$$

2.2 Constante d'acidité K_A

Soit la réaction acide-base :$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$\mathbf{K}[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \mathbf{K}_A$$

les concentrations en $mol.\ell^{-1}$ *et le solvant est l'eau.*

$\mathbf{K}_A$ *constante d'acidité fonction uniquement de la température.*

On définit le $\mathbf{pK_A}$ *d'un couple A/B comme :*

$$\mathbf{pK_A} = -\log \mathbf{K}_A \Longrightarrow \mathbf{K}_A = 10^{-\mathbf{pK_A}}$$

Exemple : *l'eau est un amphotère*

► (H_3O^+/H_2O) :

$$\left\{\begin{array}{ccccccc} H_3O^+ & + & H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & H_2O \\ A_1 & & B_2 & \rightleftharpoons & A_2 & & B_1 \end{array}\right\}$$

$$\mathbf{K}_A(H_3O^+/H_2O) = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \Longrightarrow$$

$$\mathbf{pK_A}(H_3O^+/H_2O) = 0$$

► (H_2O/OH^-) :

$$\left\{\begin{array}{ccccccc} H_2O & + & H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & OH^- \\ A_1 & & B_2 & \rightleftharpoons & A_2 & & B_1 \end{array}\right.$$

$$\mathbf{K}_A(H_2O/OH^-) = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \Longrightarrow$$

$$\mathbf{pK_A}(H_2O/OH^-) = 14$$

Remarque :

• *Pour les acides plus forts que* $H^+([HA] \rightsquigarrow 0, \mathbf{pK_A} < 0)$ *et les bases plus fortes que* $OH^-([A^-] \rightsquigarrow 0, \mathbf{pK_A} > 14)$, *on ne peut pas déterminer leur* $\mathbf{pK_A}$ *dans l'eau , on dit qu'ils sont nivelés par l'eau , il faut utiliser un solvant autre que l'eau .*
Seules les couples ayant un $pK_A \in [0, 14]$ *peuvent être étudier dans l'eau .*

Valeurs des pK_A des couples acide-bases à 25^oC			
NOM DE L'ACIDE	**Formule de l'acide**	**Formule de la base**	pK_A
Ion hydronium	H_3O^+	H_2O	0
Eau	H_2O	OH^-	14
Nitrique	HNO_3	NO_3^-	-1
Sulfurique	H_2SO_4	HSO_4^-	-3
Chlorhydrique	HCl	Cl^-	-3
Perchlorique	HClO	ClO^-	-7
Ion ammonium	NH_4^+	NH_3	9.2
Ion anilium	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	4.6
Benzoique	$C_6H_5CO_2H$	$C_6H_5CO_2^-$	4.7
Borique	HBO_2 ou H_3BO_3	HBO_2^- ou $H_2BO_3^-$	9.2
Butanoique	$C_3H_7CO_2H$	$C_3H_7CO_2^-$	4.8
Carbonique	H_2CO_3	HCO_3^-	6.4
Ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	CO_3^{2-}	10.3
Cyanhydrique	HCN	CN^-	9.2
Cyanique	HCNO	CNO^-	3.5
Dichloroétanoique	$CHCl_2CO_2H$	$CHCl_2CO_2^-$	1.3
Ethanoique	CH_3COOH	CH_3COO^-	4.8
Fluorhydrique	HF	F^-	3.2
Ion hydrogénosulfate	HSO_4^-	SO_4^{2-}	2
Hypobromeux	$HBrO$	Bro^-	8.6
Hypochloreux	$HClO$	ClO^-	7.5
Hypoiodeux	HIO	IO^-	10.6
Iodique	HIO_3	IO_3^-	0.8
Méthanoique	HCO_2H	HCO_2^-	3.8
Monochloroétanoique	CH_2ClCO_2H	$CH_2ClCO_2^-$	2.9
Nitreux	HNO_2	NO_2^-	3.2
Orthophosphorique	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	2.1
Ion dihydrogénophosphate	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	7.2
Ion hydrogénophosphate	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	12.4
Oxalique	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	1.25
Ion hydrogénooxalate	$HC_2O_4^-$	$C_2O_4^{2-}$	4.3
Phénol	C_6H_5OH	C_6H_5O	9.9
Ion pyridium	$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	5.2
Sullfhydrique	H_2S	HS^-	7
Ion hydrogénosulfure	HS^-	S^{2-}	12.9
sulfureux	H_2SO_3	HSO_3^-	1.8
Ion hydrogénosulfite	HSO_3^-	SO_3^{2-}	7.2
Trichloroétanoique	CCl_2COOH	CCl_2CO^{2-}	1.7
E.D.T.A	H_4Y	H_3Y^-	2
	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	2.7
	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	6.2
	HY^{3-}	Y^{4-}	10.3
			fin du tableau

• $A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA$

On définit la constante de basicité comme :

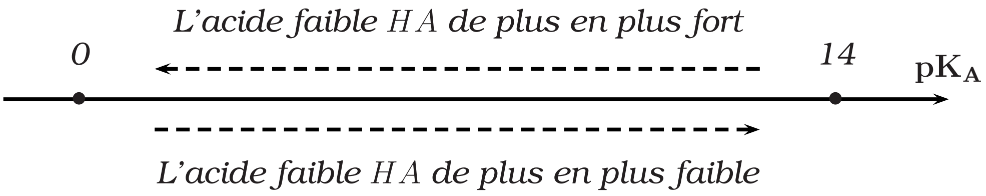
$$\mathbf{K}_B = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \Longrightarrow \mathbf{pK}_B = -\log \mathbf{K}_B$$

On a : $\mathbf{K}_A\mathbf{K}_B = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \mathbf{K}_e$

D'où

$$\mathbf{pK}_A + \mathbf{pK}_B = \mathbf{pK_e} = 14 \text{ à } 25^oC$$

• *Plus un acide est fort plus son* $\mathbf{pK_A}$ *est petit,de même plus une base est forte plus son* $\mathbf{pK_A}$ *est grand.*



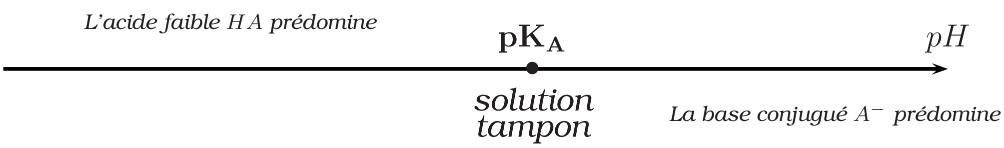
2.3 Domaine de prédominance

Soit le couple HA/A^- *:*

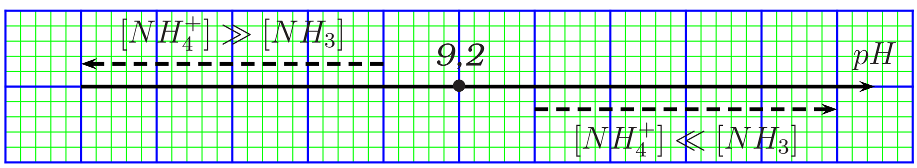
$$\mathbf{K}_A = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]} \Longrightarrow \log \mathbf{K}_A = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = \mathbf{pK_A} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

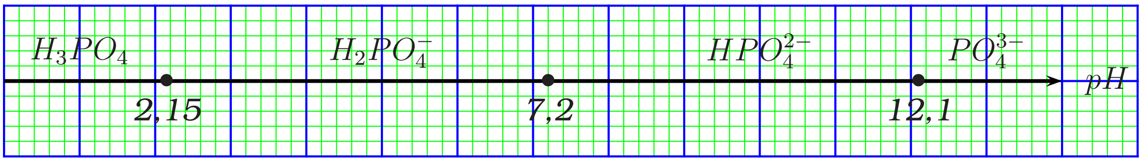
- ⋆ *si* $[A^-] = [HA] \Longrightarrow pH = \mathbf{pK_A}$.
- ⋆ *si* $[A^-] > [HA]$ (*la base prédomine*) $\Longrightarrow pH > \mathbf{pK_A}$.
- ⋆ *si* $[A^-] < [HA]$ (*l'acide prédomine*) $\Longrightarrow pH < \mathbf{pK_A}$.



Exemple : *le couple* :NH_4^+/NH_3 *on a :* $\mathbf{pK_A} = 9.2 \Longrightarrow \mathbf{pK}_B = 14 - 9.2 = 4.8$



Application : *(T-D)*
Le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique.



2.4 Aspect quantitatif d'une réaction chimique acide base A/B

Soient deux couples acide-bases $A_1/B_1(\mathbf{pK}_{A1})$ *et* $A_2/B_2(\mathbf{pK}_{A2})$

$$A_1 \rightleftarrows H^+ + B_1 \quad (\mathbf{pK}_{A1})$$
$$A_2 \rightleftarrows H^+ + B_2 \quad (\mathbf{pK}_{A2})$$

Donc :

$$A_1 + B_2 \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} B_1 + A_2$$

Appliquons la relation ***Guldberg et Waage*** *:*

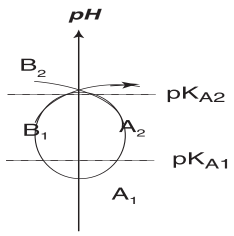
$$\mathbf{K} = \frac{[B_1][A_2]}{[B_2][A_1]}$$

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{K}_{A1}}{\mathbf{K}_{A2}} = 10^{\mathbf{pK}_{A2} - \mathbf{pK}_{A1}} = 10^{\mathbf{pK_A}(Base) - \mathbf{pK_A}(acide)}$$

Conséquences

- ⋆ *Si* $\mathbf{pK}_{A2} > \mathbf{pK}_{A1} \Longrightarrow \mathbf{K} > 1 \Longrightarrow$ *la réaction est favorisé dans le sens (1).*
- ⋆ *Si* $\mathbf{pK}_{A2} < \mathbf{pK}_{A1} \Longrightarrow \mathbf{K} < 1 \Longrightarrow$ *la réaction est favorisé dans le sens (2).*

On retrouve la règle de gamma



règle de γ

A_1 *et* B_2 *ne peuvent pas coexister tous les deux par contre* A_2 *et* B_1 *peuvent coexister ,donc le sens (1) .*

Remarque :
Si on a une réaction entre plusieurs couples A/B alors la réaction favorisée est celle entre l'acide le plus fort(pK_A *le plus petit) et la base la plus forte (*pK_A *le plus grand)*

Exemple *1 :(énoncé voir TD)*

On considère les couples suivants :

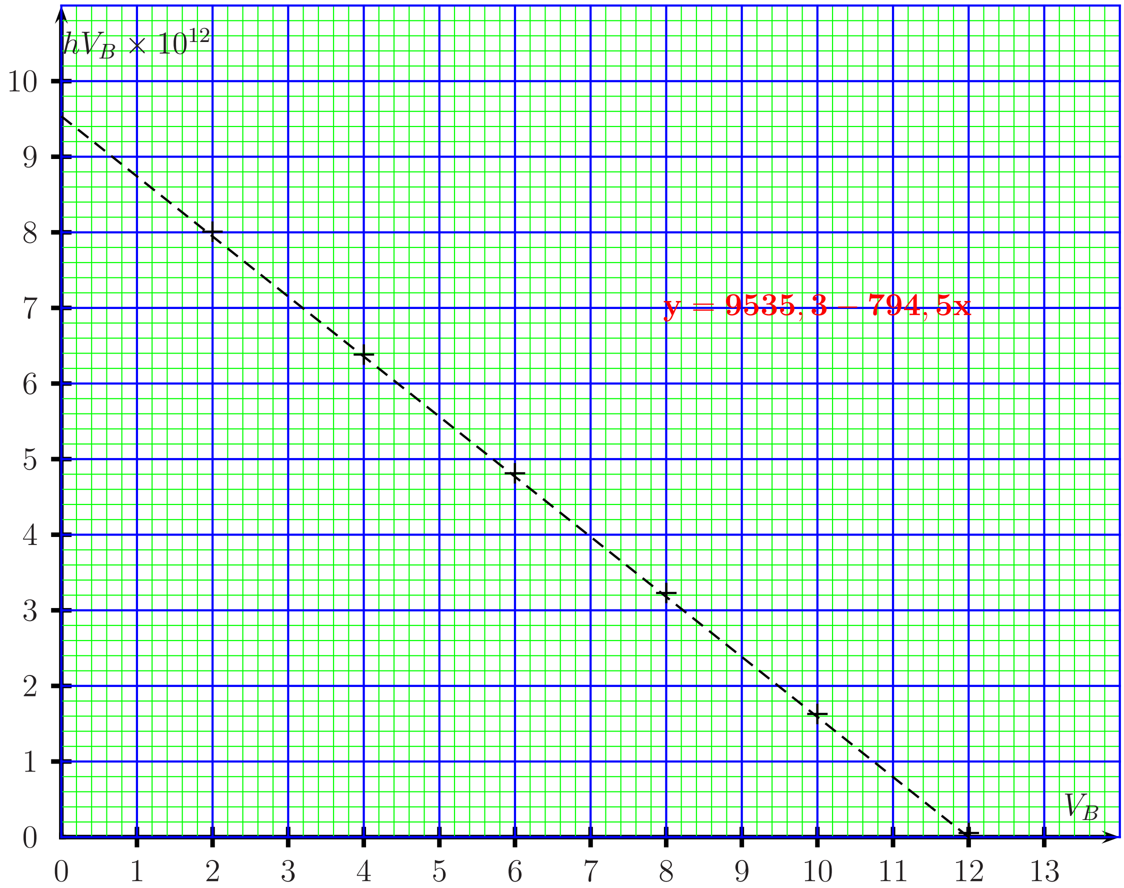
HA/A^-	HNO_2/NO_2^-	$C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$	NH_4^+/NH_3	CH_3COOH/CH_3COO^-
pK_A	3.3	4.5	9.2	4.75

1- Tracer le diagramme de prédominance des huit espèces chimiques.
2- Écrire les équations bilans et en déduire les constantes d'équilibre K des réactions entre les espèces :
a- CH_3COOH et $C_6H_5NH_2$.
b- NO_2^- et NH_4^+
c- $C_6H_5NH_2$ et NH_4^+

Exemple 2 :(Méthode de Gran énoncé voir TD)

1- $[NH_4O^+] = \dfrac{C_B(V_e - V_B)}{V_o + V_B}$; $[NH_3O] = \dfrac{C_BV_B}{V_o + V_B}$

2- $K_A = \dfrac{h[NH_3O]}{[NH_4O^+]} \Longrightarrow hV_B = K_AV_e - K_AV_B$: c'est une droite de pente $-K_A$ et qui coupe l'axe de abscisses en $V_B = V_e$



On tire que $K_A = 794,5.10^{-12}$ *et* $V_B = 12\ m\ell$

3- *D'après la relation d'équivalence on conclut que*

$$C_A = \frac{C_BV_e}{V_o} \Longrightarrow C_A = 12.10^{-3}\ mol.\ell^{-1}$$

3 RÉACTIONS DE COMPLEXATION

3.1 Couple donneur/Accepteur

- $Cu^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons [Cu, 4H_2O]^{2+}$: couleur bleue
- $Cu^{2+}_{aq} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$: couleur bleue celeste
- $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$: couleur rouge sang.
- D'une façon générale on aura :

$$A + nL \rightleftharpoons AL_n = D$$

A :l'édifice accepteur ; D : est l'édifice donneur ; A/D couple donneur accepteur

Définitions :

⋆ ***Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands ou coordinats.***

⋆ ***L'atome central ou l'ion métallique central : souvent un élément de transition capable de capter des doublets d'électrons***

Exemple : $Ag^+; Co^{3+}; Cu^{2+}; Ni^{2+}; Zn^{2+}; Mn^{2+}; Fe^{3+}; Hg^{2+}; Ce^{4+}$

⋆ ***Ligands ou coordinats : molécules ou ions possédant au moins un doublet libre***

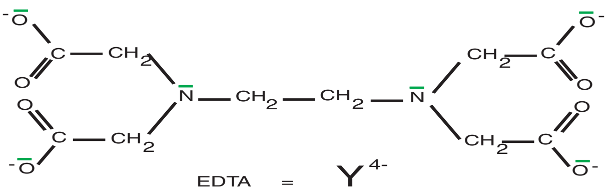
Exemple : $H_2O; NH_3; OH^-; NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$

▷ *Un ligand est dit monodentate s'il possède un seul doublet libre.*

▷ *Un ligand est dit bidentate s'il possède deux doublets libres.*

▷ *Un ligand est dit polydentate s'il possède plusieurs doublets libres.*

Exemple : *Ion éthylènediamminetetraacétate (E.D.T.A) :*



⋆ $A + nL \rightleftharpoons D$

n *est dit indice de coordination si tous les ligands sont monodentate.*

3.2 Nomenclature des complexes

3.2.1 Nom de quelques ligands usuels

Ligand	Nom	Ligand	Nom	Ligand	Nom
H^-	hydrure	OCN^-	cyanato	SO_3^{2-}	sulfito
O^{2-}	oxo	SCN^-	thiocyanato	$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato
OH^-	hydroxo	NH_2^-	amido	ClO_3^-	chlorato
S^{2-}	thio	N_3^-	azido ou azoturo	ClO_2^-	chlorito
I^-	iodo	$NHOH^-$	hydroxylamido	O_2^{2-}	peroxo
Br^-	bromo	NO_3^-	nitrato	H_2O	aqua
Cl^-	chloro	NO_2^-	nitrito	NH_3	ammine
F^-	Fluoro	SO_4^{2-}	sulfato	CO	carbonyl
CO_3^{2-}	carbonato	NO	nitrosyl	CN^-	cyano
PO_4^{3-}	phosphato	en	éthylènediamine	CH_3COO^-	acétato
$C_2O_4^{2-}$	oxalato	$C_6H_4(COO)_2^{2-}$	phtalato	$C_6H_4(OH)(COO)_2^-$	salicylato

$en = NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$

3.2.2 Applications

- $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$: *ion tétraaquacuivre (II)*
- $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: *ion tétraamminecuivre (II)*
- $[FeSCN]^{2+}$: *ion thiocyanatofer (III)*
- $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]^{2+}$: *ion trinitrotriamminecobalt(II)*
- $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$: *ion dichlorotétraaquachrome (III)*
- $[Fe(CN)_6]^{4-}$: *ion hexacyanoferrate (II)*
- $[Fe(CO)_5]$: *pentacarbonylfer*
- $[Ag(NH_3)_2]^+$: *ion diammineargent (I)*

3.3 Constante de formation-constante de dissociation

Soit le couple A/D : $A + L \rightleftharpoons D$ *(n=1)*

On appelle la constante de formation ou constante de stabilité notée K_f *la grandeur :*

$$\mathbf{K}_f = \frac{\frac{[AL]}{C_o}}{\frac{[A]}{C_o}\frac{[L]}{C_o}}$$

avec $C_0 = 1\ mol.\ell^{-1}$ *; ou simplement en utilisant l'unité de la concentration* $mol.\ell^{-1}$ *:*

$$\mathbf{K}_{f1} = \beta_1 = \frac{[AL]}{[A][L]}$$

De même on définit :

$$\mathbf{pK}_{f1} = -\log \mathbf{K}_{f1} = -\log \beta_1$$

Remarque :

1. *Plus* $\mathbf{K}_f$ *est grande plus le complexe est stable* ($\mathbf{K}_A$ *grand* $\Longrightarrow$ *l'acide est fort).*
2. *On appelle la constante de dissociation* $\mathbf{K}_d$ *la constante relative à l'équilibre :*

$$AL \rightleftharpoons A + L$$

$$\mathbf{K}_d = \frac{[A][L]}{[AL]} = \frac{1}{\mathbf{K}_f}$$

$$\mathbf{pK_d} = -\log \mathbf{K}_d$$

3. *On peut décomposer une réaction de complexation en une série de réactions simples :*

$$A + nL \rightleftharpoons AL_n \qquad \Longrightarrow \beta_n = \frac{[AL_n]}{[A][L]^n} \qquad et \qquad \mathbf{K}_d = \frac{[A][L]^n}{[AL_n]}$$

qu'on peut décomposer :

- $A + L \rightleftharpoons AL \qquad \Longrightarrow \mathbf{K}_{f1} = \frac{[AL]}{[A][L]} \qquad et \qquad \mathbf{K}_{d1} = \frac{[A][L]}{[AL]}$
- $AL + L \rightleftharpoons AL_2 \qquad \Longrightarrow \mathbf{K}_{f2} = \frac{[AL_2]}{[A][AL]} \qquad et \qquad \mathbf{K}_{d2} = \frac{[AL][L]}{[AL_2]}$
- ....
- $AL_{n-1} + L \rightleftharpoons AL_n \qquad \Longrightarrow \mathbf{K}_{fn} = \frac{[AL_n]}{[AL_{n-1}][L]} \qquad et \qquad \mathbf{K}_{dn} = \frac{[AL_{n-1}][L]}{[AL_n]}$

On conclut que :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^{n} \mathbf{K}_{fi} \Longrightarrow -\log \beta_n = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{pK}_{fi}$$

De même :

$$\mathbf{K}_d = \prod_{i=1}^{n} \mathbf{K}_{di} \Longrightarrow \mathbf{pK}_d = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{pK}_{di}$$

3.4 Tableau des valeurs des $\log\beta_i$ à 25 ^{o}C

On rappelle que $\beta_i = \dfrac{[AL_i]}{[A][L]^i}$

Ligand	**Ion centrale**	$\log\beta_i$					
		i = 1	i = 2	i = 3	i = 4	i = 5	i = 6
NH_3	Ag^+	3,3	7,2				
	Co^{3+}	7,2	14	19,2	25,3	30,5	34,8
	Cu^{2+}	4,13	7,61	10,78	12,59		
	Hg^{2+}	9	18	20			
	Ni^{2+}	2,6	4,8	6,4	7,5	8,1	8,2
	Zn^{2+}	2,2	4,4	6,7	8,7		
CN^-	Ag^+		20	21			
	Cu^{2+}				27,3		
	Fe^{2+}					16	34
	Fe^{3+}						31
SCN^-	Cu^{2+}	1,7	3,6	5,2	6,5		
	Fe^{3+}	3	4,3	4,6			
$NH_2(CH_2)_2NH_2$	Co^{2+}	5,8	10,7	13,9			
	Cu^{2+}	10,6	19,7				
	Fe^{2+}	4,3	7,6	9,6			
	Ni^{2+}	7,5	12,8	16,5			
$S_2O_3^{2-}$	Ag^+	8,8	13,5				
	Fe^{2+}	2,1	5	6,3	6,8		
	Hg^{2+}		29,8	32,3	33,6		
$C_2O_4^{2-}$	Cd^{2+}	2,8	4,6				
	Fe^{3+}	9,4	14,2	20,2			
	Mn^{2+}	3,8	5,3	1			
Orthophénantroline	Fe^{2+}	5,1		21,2			
	Fe^{3+}			14			
E.D.T.A (Y^{4-})	Ba^{2+}	7,8					
	Ca^{2+}	10,7					
	Mg^{2+}	8,7					
	Fe^{2+}	14,3					
	Fe^{3+}	25,1					
	Zn^{2+}	16,3					
SO_4^{2-}	Fe^{2+}	2,3					
	Fe^{3+}	4,2	7,4				
	Ce^{4+}	4,1					
F^-	Ce^{3+}	4,1					
	Fe^{3+}	5,5	9,7	13,7	16,1		
	Al^{3+}	7,1	12	15,8	20,2	20,7	
I^-	Hg^{2+}	12,9	23,8	27,6	29,8		

3.5 Domaine de prédominance

Soit la réaction : $A + L \rightleftharpoons D$

on a : $\mathbf{K}_d = \dfrac{[A][L]}{[D]} \Longrightarrow [L] = K_d\dfrac{[D]}{[A]}$

$$pL = -\log[L] = \mathbf{pK_d} + \log\frac{[A]}{[D]}$$

($pH = \mathbf{pK_A} + \log\dfrac{[B]}{[A]}$ *pour les acides et les bases)*

- ⋆ *Si* $[A] > [D] \Longrightarrow pL > \mathbf{pK_d}$.
- ⋆ *Si* $[A] < [D] \Longrightarrow pL < \mathbf{pK_d}$.



Remarque *:Analogie entre les réactions de complexation et acido-basique*

Complexation		*Acido-basique*
L	$\longleftrightarrow$	H^+
$\mathbb{C}$=*D : donneur*	$\longleftrightarrow$	*A : acide*
A : accepteur	$\longleftrightarrow$	*B : base*
$\mathbf{pK_d}$	$\longleftrightarrow$	$\mathbf{pK_A}$

3.6 Applications

3.6.1 Complexation du cuivre II

1- Montrer que β_k *et* β_{k-1} *vérifient :*

$$\mathbf{pK}_{dk} = \log\beta_k - \log\beta_{k-1}$$

2- L'ion Cu^{2+} *donne quatres complexes avec* NH_3 *et on donne :*
$\log\beta_1 = 4.13$; $\log\beta_2 = 7.61$; $\log\beta_3 = 10.78$; $\log\beta_4 = 12.59$
Tracer le diagramme de prédominance correspondant.
3- Dans une solution de Cu^{2+} *, on impose une concentration de* NH_3 *libre est égale à* $0.1\,mol.\ell^{-1}$ *sous quelle forme se trouve le cuivre(II) ?*

Réponse

1-On a :

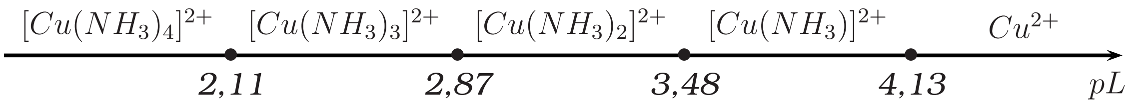
$\beta_k = \prod\limits_{i=1}^{k}\mathbf{K}_{fi} = \mathbf{K}_{fk} \times \prod\limits_{i=1}^{k-1}\mathbf{K}_{fi} \Longrightarrow \beta_k = \mathbf{K}_{fk} \times \beta_{k-1}$

$\Longrightarrow \log\beta_k - \log\beta_{k-1} = \log\mathbf{K}_{fk}$

$\Longrightarrow \mathbf{pK}_{dk} = \log\beta_k - \log\beta_{k-1}$

Remarque : *Cette relation est valable si* $k > 1$

2- $\mathbf{pK}_{d1} = \log \beta_1 = 4,13$
- $\mathbf{pK}_{d2} = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 3,48$
- $\mathbf{pK}_{d3} = \log \beta_3 - \log \beta_2 = 2,87$
- $\mathbf{pK}_{d4} = \log \beta_4 - \log \beta_3 = 2,11$



3- $[NH_3] = 0.1\,mol.\ell^{-1} \Longrightarrow pL = 1$ *; or d'après le D.P le cuivre se trouve sous la forme de* $CuL_4^{2+} = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

3.6.2 Dosage compléxométrique

A fin de déterminer la teneur en plomb d'une essence on suit le protocole expérimental suivant :
On introduit 50 ml *de l'essence, échantillon à analysée, dans un réfrigérant. On y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré pour détruire le tétraéthyle de plomb et favoriser la formation des chlorocomplexes très soluble dans la phase aqueuse.*
On sépare la phase aqueuse, de la phase organique, qu'on évapore, ainsi on obtient un précipité blanc(contenant les ions Pb^{2+} *).*
Par dissolution du précité obtenu dans 100 ml *d'eau distillée on prépare la solution qu'on notera* S_1*. 25* ml *de* S_1*, 20* ml *d'un tampon éthanoïque et quelques gouttes d'orangé de xylénol (Indicateur coloré (I.C)) sont mises dans un bêcher.*
On titre ce mélange par une solution S_2 *de l'acide éthylènediaminetétracétique (E.D.T.A.) de concentration* $C_2 = 9.10^{-4}\,mol.\ell^{-1}$
L ' I.C. vire du violet au jaune après addition de $V_2 = 8,05\,ml$ *de* S_2*.*
1.*Rappeler le protocole expérimentale*
2. *Quelle est la forme majoritaire de l' (E.D.T.A.) dans un tampon éthanoïque (* $\mathbf{pK_A}$ *= 7,75) ? En déduire l' équation bilan de ce dosage.*
3. *Quel est le titre, en ions* Pb^{2+}*, de la solution* S_1 *?*
4. *Vérifier que l'élément plomb se trouve sous la forme* Pb^{2+}*.*
5. *Pourquoi réalise-t-on un tel dosage dans un tampon éthanoïque ?*
6. *En déduire le teneur massique (* $g.l^{-1}$ *) en plomb de l' essence examinée .*
7. *La teneur légale étant de 0, 15* $g.l^{-1}$*. L' essence étudiée est-elle légale ou non ? Justifier.*

Données *:*
- $\mathbf{pK}_{ai}$ *(E.D.T.A.) (à 25°C) = 2 ; 2,7 ; 6,2 et 10,3.*
- *M (Pb) = 207* $g.mol^{-1}$ *.*
- $\mathbf{pK_s}[Pb(OH)_2]$ *= 15, 3 à 25°C .*

Réponse

1- Protocole expérimentale : description
2- D'après le diagramme de prédominance la forme majoritaire est H_2Y^{2-}*.*

$$Pb^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons PbH_2Y$$

3- $C_1 = \dfrac{C_2V_2}{V_1}$ *A.N :* $C_1 = 3,86.10^{-4}\ mol.\ell^{-1}$
4- Tampon ethanoique pour facilité le changement de couleur de l'I.C.

4 RÉACTIONS DE PRÉCIPITATIONS

4.1 Couple Donneur/Accepteur

Soient les exemples suivants :

$$\begin{array}{ccc} AgCl_{(S)} & \rightleftharpoons & Ag^+ + Cl^- \\ NaCl_{(S)} & \rightleftharpoons & Na^+ + Cl^- \\ CuSO_{4(S)} & \rightleftharpoons & Cu^{2+} + SO_4^{2-} \\ D & \rightleftharpoons & A+P \end{array}$$

- Le donneur est le précipité .
- L'accepteur n'est pas défini :on peut avoir $AgCl/Ag^+$ *ou* $AgCl/Cl^-$*.*
Par analogie avec la complexation on choisit comme ***accepteur le cation métallique***
D'où :

$$\begin{array}{cccc} AgCl_{(S)} & \rightleftharpoons & Ag^+ + Cl^- & :AgCl/Ag^+ \\ CuSO_{4(S)} & \rightleftharpoons & Cu^{2+} + SO_4^{2-} & :CuSO_4/Cu^{2+} \\ Ag_2S_{(S)} & \rightleftharpoons & 2Ag^+ + S^{2-} & :Ag_2S/Ag^+ \end{array}$$

4.2 L'étude quantitative

4.2.1 Produit de solubilité

Soit une solution ***saturée*** *de phosphate d'argent* Ag_3PO_4

$$Ag_3PO_{4(S)} \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-}$$

$$\mathbf{K}_s = [Ag^+]_e^3[PO_4^{3-}]_e$$

$$\mathbf{pK_s} = -\log \mathbf{K}_s$$

Remarque :
1- Soit l'équilibre : $CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$
Le quotient de la réaction est : $\mathbb{Q}_r = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$

- ⋆ *Si* $\mathbb{Q}_r < \mathbf{K}_s \Longrightarrow$ *la solution est homogène et le précipité n'existe pas.*
- ⋆ *Si* $\mathbb{Q}_r \geqslant \mathbf{K}_s \Longrightarrow$ *la solution est hétérogène et on formation du précipité.*

2- Plus $\mathbf{K}_s$ *est grand (*$\mathbf{pK_s}$ *est petit) plus le complexe est soluble.*

Tableau récapitulatif des $\mathrm{pK_s}$ **à** 25^oC

A^{a-} / M^{m+}	AcO^-	Br^-	Cl^-	$C_2O_4^{2-}$	CN^-	CO_3^{2-}	CrO_4^{2-}	F^-	I^-	OH^-	PO_4^{3-}	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Ag^+	2,7	12,3	9,7	11	15,3	11	11,8		16,2	7,6	15,8	49,2	13,8	4,8
Al^{3+}				29						33,3	18,2			
Ba^{2+}				7		8,3	9,8	5,8		2,3	22,5		8	10
Ca^{2+}				8,6		8,4	4,9	10,5		5,2	26		6,5	4,6
Cd^{2+}				7,8		13,6		2,2		13,6	32,6	26,1		
Co^{2+}				5,4		12,8				15,6	34,7	23		
Cu^+		8,3	6,7		19,5		5,4		12,6	14		47,6		
Cu^{2+}				7,5		9,6				18,6	37	35,2		
Fe^{2+}				6,7		10,5	5,6	5,6		15,1		17,2		
Fe^{3+}										38	21,9	85		
Hg_2^{2+}	14,7	22	17,9	13	39,3	16	8,7	5,5	28,4	23,7		47		6,2
Hg^{2+}				5					28,3	25,4		51,8		1,4
Mg^{2+}				4,1		4,4		8,2		10,8	27,2			2,2
Mn^{2+}				15		9,4				12,7	22	9,6		
Ni^{2+}				7,4		6,9				14,7		20		
Pb^{2+}	2,8	4,4	4,8	10,5		13,1	12,6	7,8	8,2	16,1	42,1	27		7,8
Sn^{2+}										28,1		25		
Sn^{4+}									4	56		70		
Zn^{2+}					8,9	22,6	10,8			16,5	32	24,5	2	

AcO^- *: ion éthanoate (acétate)* CH_3COO^-

4.2.2 La solubilité

On appelle solubilité molaire volumique s ***d'un solide , sa quantité de matière que l'on peut dissoudre dans un litre de solution*** **(**$mol.\ell^{-1}$**)**

Exemple

1- $AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$: $\mathbf{pK_s} = 9.75$

$\qquad\qquad\qquad s \qquad s$

$\mathbf{K}_s = s^2 \Longrightarrow s = \sqrt{\mathbf{K}_s}$: $\quad s = 1.33\,10^{-5}\,mol.\ell^{-1}$

2- $Ag_3PO_{4(S)} \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-}$: $\mathbf{pK_s} = 15.8$

$\qquad\qquad\qquad 3s \qquad s$

$\mathbf{K}_s = (3s)^3.s = 27s^4 \Longrightarrow s = \sqrt[4]{\dfrac{\mathbf{K}_s}{27}}$: $\quad s = 4.92\,10^{-5}\,mol.\ell^{-1}$

Remarque :

▶ *On définit la solubilité massique volumique* s_m *par la masse du solide qu'on peut dissoudre dans un litre de solution, donc*

$$s_m = \frac{m(solide)}{V(solvant)}$$

Puisque $n = \dfrac{m}{M}$ *;* M *étant la masse molaire du solide , alors*

$$s_m = sM$$

▶ *De même on définit la solubilité massique S_m comme étant la masse dissoute du solide par masse de référence du solvant (100g ou 1kg d'eau)*

Exemple :réduction **La solubilité massique en (g) par 100 g d'eau**

Fluorides		**Chlorides**		**Nitrates**		**Sulfates**	
AlF_3	0,67	$AlCl_3$	45,8	$Al(NO_3)_3$	73,9	$Al_2(SO_4)_3$	36,4
BaF_2	0,16	NH_4Cl	37,2	NH_4NO_3	192	$(NH_4)_2SO_4$	75,4
MnF_2	1,06	$BaCl_2, 2H_2O$	35,8	$Ba(NO_3)_2$	9	$CdSO_4$	76,6
NiF_2	1,2	$CaCl_2, 6H_2O$	74,5	$Cd(NO_3)_2$	150	$CaSO_4, 2H_2O$	0,26
KF	94,9	$CsCl$	187	$Ca(NO_3)_2, 4H_2O$	129	$CoSO_4$	36,1
AgF	172	$CoCl_2$	52,9	$CsNO_3$	23	$CuSO_4, 5H_2O$	32
NaF	4,06	$CuCl_2$	73	$Co(NO_3)_2$	97,4	$FeSO_4, 7H_2O$	48
Perchlorates		$FeCl_2$	62,5	$Cu(NO_3)_2$	125	Li_2SO_4	34,8
$Ba(ClO_4)_2, 3H_2O$	336	$FeCl_3, 6H_2O$	91,8	$Fe(NO_3)_2, 6H_2O$	140	$MgSO_4$	33,7
$Cd(ClO_4)_2, 6H_2O$	188	$PbCl_2$	1	$Fe(NO_3)_3, 9H_2O$	138	K_2SO_4	11,1
$Fe(ClO_4)_3$	368	$LiCl$	83,5	$Pb(NO_3)_2$	54,3	Ag_2SO_4	0,8
$LiClO_4$	56,1	$MgCl_2$	54,6	$LiNO_3$	70,1	Na_2SO_4	19,5
$KClO_4$	1,68	$MnCl_2$	73,9	KNO_3	31,6	$ZnSO_4$	53,8
$NaClO_4$	201	$HgCl_2$	98	$AgNO_3$	216	**Carbonates**	
$NaClO_4$	201	$NiCl_2$	60,8	$NaNO_3$	87,6	Li_2CO_3	1,33
		KCl	34,2			K_2CO_3	111
		$NaCl$	35,9			Na_2CO_3	21,5

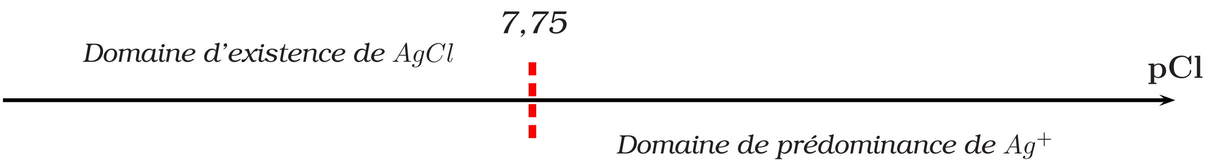
4.2.3 Domaine d'existence

Soit l'équilibre : $AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$: $pK_s = 9.75$

Cl^- *étant la particule échangée (H^+ pour les acides).*

Si on choisi $[Ag^+] = 10^{-2}\,mol.\ell^{-1}$ *alors* $[Cl^-] = \dfrac{K_s}{[Ag^+]} = 10^{-7.75}\,mol.\ell^{-1}$;

donc $pCl = -\log[Cl^-] = 7.75$



Remarque

Le domaine frontière (valeur de pCl) dépend de la concentration arbitraire choisi.

4.2.4 Application (Voir TD)

Tracer le diagramme d'existence pour $Fe(OH)_2$ sur l'axe des pH.

On donne : $\mathbf{pK_s}(Fe(OH)_2) = 15$; $[Fe^{2+}] = 0,01\,mol.\ell^{-1}$

4.3 Facteurs de la solubilité

4.3.1 Influence de la température

On admet la relation de ***Van't Hoff*** *:*

$$\frac{d\ln \mathbf{K}_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

$\Delta_r H^o$ *: l'énergie (enthalpie standard) de la réaction de dissolution.*

▶ *Si* $\Delta_r H^o > 0 \Longrightarrow$ *si* $T \nearrow \Longrightarrow K_s \nearrow$ *et* $s \nearrow$ *: la solubilité augmente avec la température .*

Exemple $CuSO_4; NaCl; PbCl_2; \ldots\ldots..$

▶ *Si* $\Delta_r H^o < 0 \Longrightarrow$ *si* $T \nearrow \Longrightarrow K_s \searrow$ *et* $s \searrow$ *: la solubilité diminue avec la température .*

Exemple *Le calcaire = tartre :*$CaCO_3$ *;.......*

Conclusion *:Lorsque la température* T *augmente alors :*

$$\text{Précipité} \underset{\Delta_r H^o < 0}{\overset{\Delta_r H^o > 0}{\rightleftarrows}} \text{cation} + \text{anion}$$

4.3.2 Influence de l'ion commun

Le produit de solubilité de BaF_2 *est* $K_s = 1.37\,10^{-6}$

1. Calculer la solubilité molaire s *et la solubilité massique* s_m *(en g/l).*

2. A un litre de solution de BaF_2 *, on ajoute une mole de* $Ba(NO_3)_2$ *; calculer la nouvelle solubilité molaire* s' *de* BaF_2 *.*

3. A un litre de solution molaire de $Ba(NO_3)_2$*on ajoute 0.02 mol de NaF. Le* BaF_2 *précipite-t-il ?*

On donne : M(BaF_2*) = 177 g/mol ;O=16 ;N=14 ;F=20 ;Ba=137.*

On suppose que les nitrates beaucoup soluble dans l'eau

RÉPONSE

1- ▷

$$BaF_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2F^-$$

$\mathbf{K}_s = 4s^3 \Longrightarrow s = \sqrt[3]{\mathbf{K}_s/4}$ *: A.N :* $\boxed{s = 7.\,10^{-3}\,mol.\ell^{-1}}$

▷ $s_m = s \times M$ *: A.N :* $\boxed{s_m = 1.24\;g/\ell}$

2-

	BaF_2	$\rightleftharpoons$	Ba^{2+}	+	$2F^-$
te_1			s		$2s$
t_0			$s+1$		$2s$
te_2			$s+1-y$		$2s-2y$

On pose : $s' = s - y \Longrightarrow s' < s$ *;donc :*
$\mathbf{K}_s = (s'+1)(2s')^2 = 4s'^2(s'+1) = 4s^3$ *($\mathbf{K}_s$ ne depend pas de la concentration).*
Comme $s' < s \ll 1 \Longrightarrow 4s'^2 = 4s^3$
$\Longrightarrow s' = s^{3/2}$ *A.N :* $\boxed{s' = 5.85\,10^{-4}\,mol.\ell^{-1}}$
On constate que la ***solubilité diminue avec l'addition d'un ion commun.***
3- En milieux aqueux , NaF *et* $Ba(NO_3)_2$ *sont totalement dissocies :*
$Ba(NO_3)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2NO_3^-$ *;* $NaF \rightarrow Na^+ + F^-$
BaF_2 *se précipite si* $\mathbb{Q}_r \geqslant \mathbf{K}_s$*.*
On a : $[Ba^{2+}] = 1\,mol.\ell^{-1}$ *;* $[F^-] = 0.02\,mol.\ell^{-1}$
Donc : $\mathbb{Q}_r = [Ba^{2+}][F^-]^2 = 4.\,10^{-4} > \mathbf{K}_s$ *:* BaF_2 *se précipite*

Influence de l'ion commun

```
> restart:Ks:=1.37*10^(-6):eq1:=Ks=4*S^2*(1+S);eq2:=Ks=4*s^2;
```

$$eq1 := .1370000000\,10^{-5} = 4\,S^2\,(1+S)$$

$$eq2 := .1370000000\,10^{-5} = 4\,s^2$$

```
> solubilite:=fsolve(eq1,S);
```

$$solubilite := -.9999996575,\ -.0005854063709,\ .0005850638707$$

```
> Sexacte:=solubilite[3];
```

$$Sexacte := .0005850638707$$

```
> Solubilite:=fsolve(eq2,s);
```

$$Solubilite := -.0005852349955,\ .0005852349955$$

```
> Sapproche:=Solubilite[2];
```

$$Sapproche := .0005852349955$$

```
> incertitude:=abs(Sexacte-Sapproche);
```

$$incertitude := .1711248\,10^{-6}$$

```
> precision:=incertitude*100/Sexacte;
```

$$precision := .02924890915$$

La précision est égale à 3 pour 10 000 : C'est parfait

4.3.3 Influence du pH de la solution

Le carbonate de calcium est un sel peu soluble dont le produit de solubilité à 25^oC *est* $K_s = 4,9.10^{-9}$*.*
1- On néglige la basicité des ions CO_3^{2-} *,calculer la solubilité molaire* s *de ce sel.*
2- En tenant compte de la basicité des ions CO_3^{2-}*, calculer a cette température, la solubilité molaire* s *de* $CaCO_3$ *dans l'eau et le pH de la solution saturée.*
On rappelle que les constantes d'acidités de CO_2 *et de* HCO_3^- *sont respectivement :* $K_1 = 4,1.10^{-7}$ *et* $K_2 = 4,9.10^{-11}$ *.*

3- On fait barboter CO_2 dans la solution précédente en présence de $CaCO_3$ solide, Montrer que du $CaCO_3$ passe en solution.
Établir, en fonction de la pression P du CO_2 au dessus de la solution, les expressions littérales de $[Ca^{2+}] = x$ et de $[H_3O^+] = h$ dans la solution.
On précise que, suivant la loi de Henry, on a $[CO_2] = k.P$, avec $k = 4,9.10^{-2}$, P étant en atmosphère et les concentrations en $mo\ell.\ell^{-1}$
A.N : Si l'on pose $P = 1atm$, quelle est la solubilité massique de $CaCO_3$? Quel est le pH de la solution saturée. On donne Ca = 40.
La solution des équations :

- $s^4 - 9,8.10^{-9}s^2 - 10^{-12}s + 2,4.10^{-17} = 0 \Longrightarrow s = 0,0001272$
- $.100\,10^{11}\,h^2 + h = .201\,10^{-7}\,\dfrac{1}{h} + \dfrac{.197\,10^{-17}}{h^2} \Longrightarrow h = 12,6.10^{-7}$

RÉPONSE

1- $s = \sqrt{K_s} \Longrightarrow$ *A.N* $\boxed{s = 7 \times 10^{-5}\,mo\ell.\ell^{-1}}$

2- On a :

⋆ $CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$; $K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ *(1)*

⋆ $CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$ $\quad \mathbf{K}_1 = \dfrac{h[HCO_3^-]}{[CO_2]}$ *(2)* ($\mathbf{K}_{B1} = 10^{-7.6}$)

⋆ $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$ $\quad \mathbf{K}_2 = \dfrac{h[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$ *(3)* ($\mathbf{K}_{B2} = 10^{-3.69}$)

⋆ *puisque Ca^{2+} est un ion indiffèrent alors la solubilité :*

$s = [Ca^{2+}] = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ *(4)*

⋆ *N.E :* $2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$ *(5)*

⋆ $\mathbf{K}_e = [H_3O^+][OH^-]$ *(6)*

Comme CO_3^{2-} est une dibase alors le milieu est basique et on peut faire les approximations suivantes qu'on justifies à la fin.

▷ $[H_3O^+] \ll [OH^-]$

▷ $[CO_2] \ll [HCO_3^-]$

(4) $\Longrightarrow [Ca^{2+}] \simeq [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ *(4')*

(5) $\Longrightarrow 2[Ca^{2+}] \simeq [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$

$\Longrightarrow 2[Ca^{2+}] \simeq [Ca^{2+}] + [CO_3^{2-}] + [OH^-]$

donc : $[Ca^{2+}] \simeq [CO_3^{2-}] + [OH^-]$ *(6)*

(4')et (6) $\Longrightarrow [HCO_3^-] = [OH^-] = w$ *(7)*

(1) $\Longrightarrow \mathbf{K}_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$

$\Longrightarrow \mathbf{K}_s = [Ca^{2+}]([Ca^{2+}] - [OH^-])$

$\Longrightarrow \mathbf{K}_s = s(s - w) \Longrightarrow w = s - \dfrac{\mathbf{K}_s}{s} = \dfrac{s^2 - \mathbf{K}_s}{s}$

Or : $\mathbf{K}_2 = \dfrac{h[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \dfrac{\dfrac{\mathbf{K}_e}{w}(s - w)}{w} = \dfrac{\mathbf{K}_e}{w^2}(s - w)$

$\dfrac{\mathbf{K}_2}{\mathbf{K}_e}w^2 = s - w \Longrightarrow \dfrac{\mathbf{K}_2}{\mathbf{K}_e}[\dfrac{s^2 - \mathbf{K}_s}{s}]^2 = s - \dfrac{s^2 - \mathbf{K}_s}{s}$

$\Longrightarrow \dfrac{\mathbf{K}_2}{\mathbf{K}_e}(s^2 - \mathbf{K}_s)^2 = \mathbf{K}_s.s$

On tire que :

$$\boxed{s^4 - 2K_s s^2 - \frac{\mathbf{K}_e\mathbf{K}_s}{\mathbf{K}_2}s + \mathbf{K}_s^2 = 0}$$

A.N :

$$\boxed{s^4 - 9,8.10^{-9}s^2 - 10^{-12}s + 2,4.10^{-17} = 0}$$

La résolution par maple donne : $s = [Ca^{2+}] = 1,27.10^{-4}\,mol.\ell^{-1}$

D'où les valeurs numériques :

- ⋆ $s = [Ca^{2+}] = 1,27.10^{-4}\,mol.\ell^{-1}$
- ⋆ $[CO_3^{2-}] = \mathbf{K}_s/[Ca^{2+}] = 3,8.10^{-5}\,mol.\ell^{-1}$
- ⋆ $[HCO_3^-] = [OH^-] = s - [CO_3^{2-}] = 8,9.10^{-5}\,mol.\ell^{-1}$
- ⋆ $[H_3O^+] = \dfrac{\mathbf{K}_e}{[OH^-]} = 1,1.10^{-10}\,mol.\ell^{-1} \Longrightarrow pH = 9,95$
- ⋆ $[CO_2] = \dfrac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{\mathbf{K}_1} = 2,39.10^{-8}\,mol.\ell^{-1} \ll [HCO_3^-] = 8,9.10^{-5}\,mol.\ell^{-1}$

Donc les approximations sont biens justifiées.
3- Lorsque on barbote du CO_2 *dans la solution en presence de* $CaCO_3$ *solide alors* $[CO_3^{2-}] \searrow \Longrightarrow [Ca^{2+}] \nearrow$ *: dissolution d'une partie du calcaire .*
On a $\mathbf{pK}_1 = 6.4$ *et* $\mathbf{pK}_2 = 10.3$ *ainsi les espèces majoritaires sont* CO_2 *et* CO_3^{2-} *donc la réaction prépondérante est :*

$$H_2O + CO_2 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons 2HCO_3^-$$

avec une constante d'équilibre $\mathbf{K} = 10^{10.3-6.4} = 10^{3.9} \gg 1$

La N.E $\Longrightarrow 2[Ca^{2+}] + h = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$
Or $[CO_2] = KP$ *donc :*
$[HCO_3^-] = \dfrac{\mathbf{K}_1 KP}{h}$ *de même* $[CO_3^{2-}] = \dfrac{\mathbf{K}_2[HCO_3^-]}{h}$
$\Longrightarrow [CO_3^{2-}] = \dfrac{\mathbf{K}_2\mathbf{K}_1 KP}{h^2}$
D'autre part :$[Ca^{2+}] = \dfrac{\mathbf{K}_s}{[CO_3^{2-}]} = \dfrac{\mathbf{K}_s h^2}{\mathbf{K}_1\mathbf{K}_2 KP}$
Dans la N.E on obtient :
$2[Ca^{2+}] + h = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + \dfrac{K_e}{h} \Longrightarrow \dfrac{2\mathbf{K}_s h^2}{\mathbf{K}_2\mathbf{K}_1 KP} = \dfrac{\mathbf{K}_1 KP}{h} + 2\dfrac{\mathbf{K}_2\mathbf{K}_1 KP}{h^2} + \dfrac{K_e}{h}$

Influence du pH sur la solubilité du carbonate de calcium

```
> restart:
> K[A1]:= 4.1*10^(-7);K[A2]:=
4.9*10^(-11);Ks:=4.9*10^(-9);Ke:=10^(-14);P:=1;k:=4.9*10^(-2);
```

$$K_{A1} := .4100000000\,10^{-6}$$

$$K_{A2} := .4900000000\,10^{-10}$$

$$Ks := .4900000000\,10^{-8}$$

$$Ke := \frac{1}{100000000000000}$$

$$P := 1$$
$$k := .04900000000$$

```
> eqa:=Ks='[Ca2+]'*'[CO3(2-)]';
```

$$eqa := .4900000000\,10^{-8} = [Ca2+]\,[CO3(2-)]$$

```
> eqb:=K[A1]=h*'[HCO3(-)]'/'[CO2]';
```

$$eqb := .4100000000\,10^{-6} = \frac{h\,[HCO3(-)]}{[CO2]}$$

```
> eqc:=K[A2]=h*'[CO3(2-)]'/'[HCO3(-)]';
```

$$eqc := .4900000000\,10^{-10} = \frac{h\,[CO3(2-)]}{[HCO3(-)]}$$

```
> solubilite:='[Ca2+]'='[CO2]'+'[HCO3(-)]'+'[CO3(2-)]';
```

$$solubilite := [Ca2+] = [CO2] + [HCO3(-)] + [CO3(2-)]$$

```
> NE:=2*'[Ca2+]'+h='[HCO3(-)]'+2*'[CO3(2-)]'+w;
```

$$NE := 2\,[Ca2+] + h = [HCO3(-)] + 2\,[CO3(2-)] + w$$

```
> produitionique:=Ke=h*w;
```

$$produitionique := \frac{1}{100000000000000} = h\,w$$

```
> inconnue:={h,w,'[Ca2+]','[CO2]','[HCO3(-)]','[CO3(2-)]'};
```

$$inconnue := \{[CO3(2-)],\ [Ca2+],\ [CO2],\ [HCO3(-)],\ h,\ w\}$$

```
> systeme:={eqa,eqb,eqc,solubilite,NE,produitionique}:
> solution:=[fsolve(systeme,inconnue)];
```

$$solution := [\{[HCO3(-)] = .00008864400316,\ h = .1127486353\,10^{-9},$$
$$w = .00008869286952,\ [CO2] = .2437680582\,10^{-7},\ [Ca2+] = .0001271926259,$$
$$[CO3(2-)] = .00003852424593\}]$$

```
> '[H3O(+)]':=.1127486353e-9;
```

$$[H3O(+)] := .1127486353\,10^{-9}$$

```
> pH:=-log[10]('[H3O(+)]');
```

$$pH := 9.947888706$$

```
> Digits:=3:neutralite:=
2*Ks*h^2/(K[A1]*K[A2]*k*P)+h=K[A1]*k*P/h+2*K[A1]*K[A2]*k*P/h^2+\Ke/h;
```

$$neutralite := .100\,10^{11}\,h^2 + h = .201\,10^{-7}\,\frac{1}{h} + \frac{.197\,10^{-17}}{h^2}$$

```
> solution:=fsolve(neutralite,h,0..infinity);
```

$$solution := .126\,10^{-5}$$

```
> H:=solution;pH2:=-log[10](solution);
```

$$H := .126\,10^{-5}$$
$$pH2 := 5.90$$

```
> 'C(OH(-))':=Ke/H;'C(Ca(2+))':=Ks*H^2/(K[A1]*K[A2]*k*P);'C(HCO3(-)':=K
[A1]*k*P/H;'C(CO3(2-))':=K[A1]*K[A2]*k*P/H^2;
```

$$C(OH(-)) := .794\,10^{-8}$$
$$C(Ca(2+)) := .00792$$
$$C(HCO3(-) := .0160$$
$$C(CO3(2-)) := .619\,10^{-6}$$

```
> solubilitemassique:='C(Ca(2+))'*(40+12+3*16);
```

$$solubilitemassique := .792$$

```
> 'C(CO2)':=k*P;
```

$$C(CO2) := .04900000000$$

4.3.4 Influence de la complexation

Exercice(13)TD : chimie des solutions
Par addition d'une base forte dans une solution d'ions Al^{3+}, il se forme tout d'abord un précipité de $Al(OH)_3$ qui se redissous dans un excès d'ions hydroxydes (OH^-) en formant le complexe $Al(OH)_4^-$

1. *Calculer les constantes des réactions suivantes :*

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3$$
$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$$

   On donne : $\mathbf{pK_s}(Al(OH)_3)$ *= 32 ;* $p\beta_4$ *= - 35*

2. *Quelles sont les valeurs de pH de début et de fin de précipitation lorsque le pH d'une solution contenant initialement 10^{-3} $mol.\ell^{-1}$?*
3. *En déduire le domaine de prédominance des ions Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ ainsi que le domaine d'existence du précipité $Al(OH)_3$*

Réponse

①- *Calcul des constantes des réactions :*

- *Réaction de précipitation :* $A\ell^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons A\ell(OH)_3 \qquad \mathbf{K}_1$

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{\mathbf{K}_s} = 10^{-32}$$

- *Réaction de Complexation :* $A\ell(OH)_3 + 3OH^- \rightleftharpoons A\ell(OH)_4^- \qquad \mathbf{K}_2$

$$\begin{array}{lcll} A\ell(OH)_3 & \rightleftharpoons & A\ell^{3+} + 3OH^- & \mathbf{K}_s \\ A\ell^{3+} + 4OH^- & \rightleftharpoons & A\ell(OH)_4^- & \beta_4 \\ \hline Al(OH)_3 + OH^- & \rightleftharpoons & A\ell(OH)_4^- & \mathbf{K}_2 \end{array}$$

$$\mathbf{K}_2 = \beta_4 \mathbf{K}_s \quad A.N: \quad \mathbf{K}_2 = 10^3 \gg 1$$

Réaction quasi-totale dans le sens direct c'est à dire formation du complexe
②- *Sachant que* $[A\ell^{3+}] = 10^{-3}\ mol.\ell^{-1}$ *alors :*

- pH_D *du début de précipitation :*

Le début du précipité si $\mathbb{Q}_r \geqslant \mathbf{K_s}$

$$\mathbf{K_s} \leqslant [OH^-]^3[A\ell^{3+}] \Longrightarrow [OH^-] \geqslant \sqrt[3]{\frac{\mathbf{K_s}}{[A\ell^{3+}]}}$$

$$[OH^-] \geqslant 2,15.10^{-10}\ mol.\ell^{-1} \Longrightarrow pH_D \leqslant 4,33$$

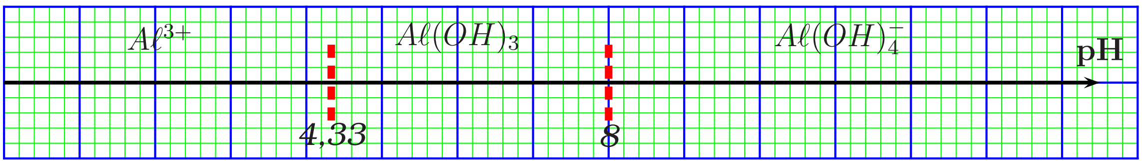
► pH_F *du fin de précipitation :*
La disparition du précipité si $\mathbb{Q}_r = \mathbf{K}_2$

$$\mathbf{K}_2 = \frac{[A\ell(OH)_4^-]}{[OH^-]} \Longrightarrow [OH^-] = \frac{[A\ell(OH)_4^-]}{\mathbf{K}_2} = 10^{-6}\ mo\ell.\ell^{-1}$$

Il en résulte que

$$\boxed{pH_F \geqslant 8}$$

③- *Domaines de prédominance et d'existence :*



Conclusion :***La solubilité augmente avec la complexation***

4.3.5 stabilité relative d'un précipité

Exercice(12)TD 1 : chimie des solutions

1. *Déterminer la solubilité du chlorure d'argent* $\mathbf{pK_s}$ $(AgCl)$ *= 9,75 et celle d'iodure d'argent* $\mathbf{pK_s}(AgI)$ *= 16,20 dans l'eau pure, puis en déduire le composé le plus soluble.*
2. *Déterminer la constante de la réaction ayant lieu par ajout des ions iodures* I^- *à une solution contenant un précipité de* $AgCl$*. Conclure.*
3. *Calculer la solubilité dans l'eau pure du chromate d'argent* $\mathbf{pK_s}(Ag_2CrO_4)$ *= 12,00. La comparer à celle de* $AgCl$*. Que peut-on conclure ?*
4. *Déterminer la constante de la réaction qu'aura lieu lorsqu'on ajoute des ions* Cl^- *à un précipité de* Ag_2CrO_4*.*

Réponse

①-*La solubilité du :*

► *Chlorure d'argent :*

$$AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$\mathbf{K}_{s1} = s_1^2 \Longrightarrow s_1 = \sqrt{\mathbf{K}_{s1}}$ *A.N :*

$$\boxed{s_1 = 1,32.10^{-5}\ mo\ell.\ell^{-1}}$$

► *Iodure d'argent :*

$$AgI_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$$

$\mathbf{K}_{s2} = s_2^2 \Longrightarrow s_2 = \sqrt{\mathbf{K}_{s2}}$ *A.N :*

$$s_2 = 1,45.10^{-8}\ mol.\ell^{-1}$$

Donc :puisque $s_1 > s_2$ alors $AgCl$ est plus soluble que AgI

Remarque *: La comparaison des $\mathbf{pK_s}$ pour en déduire le composé le plus soluble n'est valable que si les composés présentent des formules semblables c'est à dire même nombre de cations et d'anions.*

②- On a :

$$\begin{array}{lcll} AgCl & \rightleftharpoons & Ag^+ + Cl^- & \mathbf{K}_{s1} \\ Ag^+ + I^- & \rightleftharpoons & AgI & \dfrac{1}{\mathbf{K}_{s2}} \\ \hline AgCl + I^- & \rightleftharpoons & AgI + Cl^- & \mathbf{K}_1 \end{array}$$

Avec : $\mathbf{K}_1 = \dfrac{\mathbf{K}_{s1}}{\mathbf{K}_{s2}} = 10^{\mathbf{pK}_{s2} - \mathbf{pK}_{s1}}$ *A.N :*

$$\mathbf{K}_1 = 10^{6,45} = 2,82.10^6$$

Conclusion *: AgI moins soluble mais plus stable que $AgCl$.*

③- La solubilité du chromate d'argent :

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

On a : $\mathbf{K}_{s3} = (2s_3)^2 \times s_3 \Longrightarrow \mathbf{K}_{s3} = 4s_3^3$ *donc* $s_3 = \sqrt[3]{\dfrac{\mathbf{K}_{s3}}{4}}$

$$s_3 = \sqrt[3]{\frac{\mathbf{K}_{s3}}{4}} \quad ;A.N: \quad s_3 = 6,3.10^{-5}\ mol.\ell^{-1}$$

Comparaison :On a : $\dfrac{s_3}{s_1} = 4,77$ *donc le chromate d'argent Ag_2CrO_4 est 4,77 fois plus soluble que le chlorure d'argent $AgCl$*

④- Détermination de la constante de réaction :

$$\begin{array}{lcll} 2AgC\ell & \rightleftharpoons & 2Ag^+ + 2C\ell^- & \mathbf{K}_{s1}^2 \\ 2Ag^+ + CrO_4^{2-} & \rightleftharpoons & Ag_2CrO_4 & \dfrac{1}{\mathbf{K}_{s3}} \\ \hline 2AgC\ell + CrO_4^{2-} & \rightleftharpoons & Ag_2CrO_4 + C\ell^- & \dfrac{1}{\mathbf{K}_2} \end{array}$$

On tire que

$$\mathbf{K}_2 = \frac{\mathbf{K}_{s3}}{\mathbf{K}_{s1}^2} \Longrightarrow \mathbf{K}_2 = 10^{7,5} \gg 1$$

La réaction est quantitative dans le sens direct c'est à dire dans le sens de formation du chlorure d'argent $AgC\ell$, donc $AgC\ell$ est plus stable que le bichromate d'argent.

5 Réactions d'oxydo-réduction

5.1 Équilibres redox

5.1.1 Couples redox

5.1.1.1 Définitions :

▶ ***Oxydant*** *: une espèce chimique capable de capter des électrons on le note par* ox

▶ ***Réducteur*** *: une espèce chimique capable de capter des électrons , on le note* red

▶ ***Oxydation*** *: une réaction au cours de laquelle on a perte d'électron.*

▶ ***Réduction*** *: une réaction au cours de laquelle on a gain des électrons.*

▶ ***Réaction redox*** *: une réaction au cours de laquelle on a échange d'électrons entre deux couples redox* ox_1/red_1 *et* ox_2/red_2

5.1.1.2 Le nombre d'oxydation n.o

5.1.1.2.1 Définitions :

La charge formelle qu'elle apparaît sur un constituant comme si l'entité est formée par des ions, on le note n.o

Par conséquent :

⋆ *Le **n.o** d'un élément simple est nul.*

***n.o** (Na)=0 ; **n.o** (Fe)=0.*

⋆ *Le **n.o** d'un ion est égal à sa charge.*

n.o $(Fe^{2+}) = +II$; ***n.o*** $(Cl^-) = -I$; ***n.o*** $(Cr_2O_7^{2-}) = -II$; ***n.o*** $(Ce^{4+}) = +IV$;

⋆ *Le **n.o** d'une molécule est nul.*

n.o $(CH_4) = 0$; ***n.o*** $(CH_3COOH) = 0$;***n.o*** $(NaCl) = 0$; ***n.o*** $(H_2SO_4) = 0$

⋆ *Le **n.o** de l'oxygène dans les composés oxygénés est égale à (-II) sauf dans les peroxydes ou son **n.o** =-I* [H_2O_2 ; K_2O_2 ; Na_2O_2 ...] *, et dans* F_2O *ou le **n.o** = +II.*

⋆ *Le **n.o** de l'Hydrogène dans les composés hydrogénés est égal à +I sauf dans les hydrures [LiH ;NaH ; KH ; ....] ou son **n.o** est -I*

Remarque : ***n.o*** $\in \mathbb{Z}^*$

5.1.1.3 Applications

5.1.1.3.1 L'oxydoréduction et le n.o :

$$Zn^{2+} + 2e \xrightarrow{Réduction} Zn$$

+II		*0*
oxydant		*réducteur*

*Le **n.o** passe de +II à 0 (il diminue)*

$$Cu \xrightarrow{oxydation} Cu^{2+} + 2e^-$$

0 II

réducteur *oxydant*

*Le **n.o** passe de 0 à II (il augmente)*

Définition :

- *Un oxydant est une entité dont le **n.o** peut diminuer.*
- *Un réducteur est une entité dont le **n.o** peut augmenter.*
- *Une oxydation correspond à une augmentation du **n.o** .*
- *Une réduction correspond à une diminution du **n.o** .*

Remarque

Soit l'exemple suivant :

$$2Ag^+ + Cu \rightleftharpoons 2Ag + Cu^{2+}$$

$$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag \quad : \quad |\Delta(\boldsymbol{n.o})| = +I$$

1 0

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^- \quad : \quad |\Delta(\boldsymbol{n.o})| = +II$$

0 +II

- *Le **n.o** de l'oxydant est supérieur à celui du réducteur.*
- *Pour chaque élément , la valeur absolue de la variation globale du **n.o** est égale au nombre d'électrons transférés .*
- *On a :* $2\Delta\boldsymbol{n.o}\,(Ag) + \Delta\boldsymbol{n.o}\,(Cu) = 0$

*Dans une réaction redox ,la somme algébrique des variations des **n.o** des éléments affectés de leur cœfficients stœchiométrique est nulle*

5.1.1.3.2 Identification d'une réaction chimique :

•

$$HCl + NaOH \longrightarrow H_2O + (Na^+ , Cl^-)$$

-I +I +I -I

*-Le **n.o** (Cl)=-I et reste -I.*
*-Le **n.o** (Na)=+I et reste +I.*
*pas de variation du **n.o** , par conséquent la réaction chimique n'est pas une réaction redox (acidobasique).*

•

$$CO_2 + Mg \rightleftharpoons C + 2MgO$$

+IV 0 0 +II

*-Variation du **n.o** donc la réaction chimique est une réaction redox.*

5.1.1.3.3 Équilibrage d'une équation redox :

Pour cela :

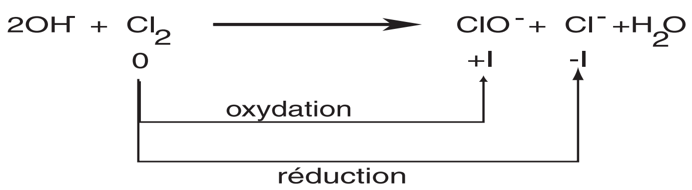
- ▷ *Bilan redox : calcul du **n.o** et déduire le nombre des électrons échangés.*
- ▷ *Bilan de charge (N.E) : utiliser H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique.*
- ▷ *Bilan de matière : conservation de H et O par addition de H_2O*

Exemple *(Voir TD)*

Remarque *Réaction de dismutation*

C'est une réaction chimique au cours de laquelle un élément joue le rôle d'un oxydant et d'un réducteur .

Exemple *: dismutation du chlore.*



On a deux couples redox :

- Cl_2/Cl^- *: le chlore joue le rôle d'un oxydant.*
- ClO^-/Cl_2 *: le chlore joue le rôle d'un réducteur.*

Par conséquent le chlore joue le rôle d'un ampholyte oxydoréducteur.

5.1.2 Couples redox de l'eau

L'eau solvant en solution aqueuse possède des propriétés acido-basique ainsi des propriétés oxydo-réductrices : Il présente deux couples redox :

- ▶ H^+/H_2 *en milieu acide ou* H_2O/H_2 *en milieu basique en effet :*

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \quad \text{en milieu acide}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \quad \text{en milieu basique}$$

- ▶ O_2/H_2O *en milieu acide ou* O_2/OH^- *en milieu basique en effet :*

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \quad \text{en milieu acide}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^- \quad \text{en milieu basique}$$

5.2 Piles électrochimiques

5.2.1 Définitions

▷ *Une pile électrochimique est une source de puissance capable de fournir l'énergie au circuit extérieur.*

▷ *Une pile est constituée de deux cellules distinctes ou demi piles dont la communication est assurée par un pont ionique (dit aussi pont salin constitué d'un sel :KNO_3 ; NH_4OH,...).*

▷ *Une demi pile est constituée d'un oxydant est son réducteur (même élément chimique).*

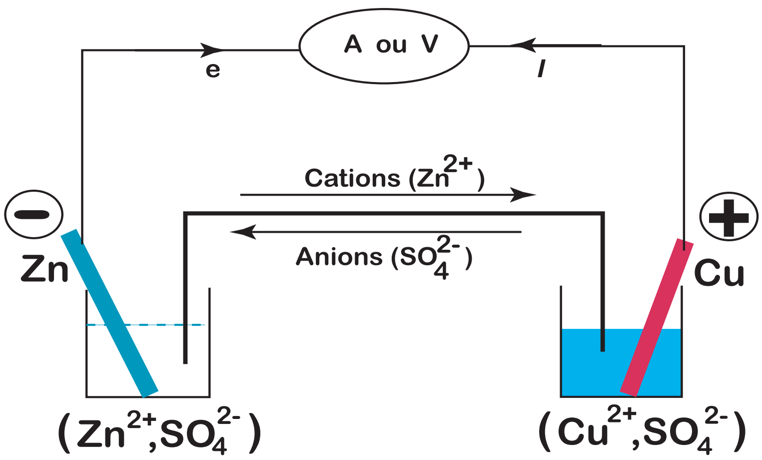
▷ *On appelle électrode un conducteur assurant la jonction entre la cellule (demi pile) et le circuit extérieur (lame de cuivre , zinc , fer ,platine, graphite,.....).*

▷ *Une électrode siège d'une **o**xydation est dite **a**node.*

▷ *Une électrode siège d'une **r**éduction est dite **c**athode.*

5.2.2 Pile Daniell

La pile Daniell est constituée des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn



• *Dans le compartiment du zinc on a :*

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$$

C'est une oxydation et par conséquent l'électrode (lame) de zinc est une anode.

• *Dans le compartiment du cuivre on a :*

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$$

C'est une réduction et par conséquent l'électrode (lame) de cuivre est une cathode.

• *L'équation bilan :*

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$$

On symbolise la pile par :

$$\ominus\ Zn|Zn^{2+} \,\vdots\vdots\, Cu^{2+}|Cu\ \oplus$$

Remarque :
En général on symbolise une pile électrochimique par :

$$\ominus \; Electrode(1)/red_1/ox_1//Pont\ ionique//ox_2/red_2/Electrode(2) \; \oplus$$

- ▷ *Le voltmètre mesure la force électromotrice de la pile*

$$\Delta E = V_{(Cu^{2+}/Cu)} - V_{(Zn^{2+}/Zn)}$$

- ▷ *L'ampèremètre mesure le courant de court-circuit .*
- ▷ *L'électrode de cuivre joue le rôle du pôle positif de la pile.*
- ▷ *Dans le compartiment du cuivre on aura un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre (sa masse augmente)*
- ▷ *Dans le compartiment du zinc , on a dégradation de la lame du zinc (sa masse diminue)*

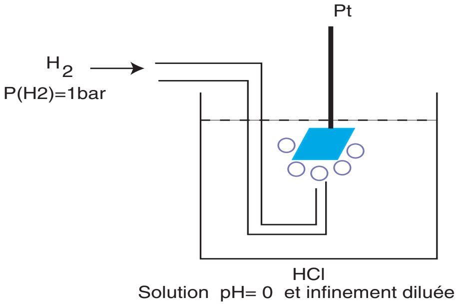
5.2.3 Potentiel de l'électrode

Puisque ΔE représente la différence de potentiel entre les deux électrodes ,alors on définit le potentiel de l'électrode qu'on le note $\mathbf{E}$ ou π qui représente le potentiel de l'électrode par rapport à la solution.

5.2.4 Potentiel standard

Puisque le potentiel est définie à une constante additive près, alors pour le fixer on choisit une électrode qu'on lui attribue le potentiel nul dans les conditions standards ($P = 1\ Bar$) :C'est l'électrode standard d'hydrogène ; Par conséquent

$$\mathbf{E}^o(H^+/H_2) = 0\ (V)$$



La demi équation s'écrit : $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$
Symbolisée par : $Pt|H_{2(g)}|H_3O^+(1\,mol.\ell^{-1})$
Son intérêt : référence électrique $\mathbf{E}^o(H^+/H_2) = 0V$

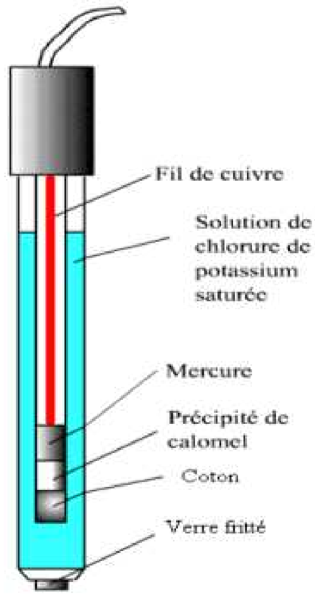
Définition :
On appelle potentiel standard d'une électrode son potentiel par rapport à l'électrode standard d'hydrogène lorsque toutes les concentrations valent 1 $mol.\ell^{-1}$,les pressions partielles des gaz valent 1 Bar ; on le note $\mathbf{E}^o$

Tableau des potentiels standard E° à 298K

Couple ($Red > H_2O$)	E°(V)	**Couple**	E°(V)	**Couple** ($Ox > H_2O$)	E°(V)
$Li^+/Li_{(s)}$	-3,04	$Sn^{4+}/Sn_{(s)}$	0,05	O_2/H_2O	1,23
$Ba^{2+}/Ba_{(s)}$	-2,92	$AgBr_{(s)}/Ag_{(s)}$	0,07	$MnO_{2(s)}/Mn^{2+}$	1,23
$K^+/K_{(s)}$	-2,92	$S_4O_6^{2+}/S_2O_3^{2+}$	0,08	$HBrO/Br^-$	1,34
$Cs^+/Cs_{(s)}$	-2,92	$NiO_{(s)}/Ni_{(s)}$	0,12	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	1,36
$Ca^{2+}/Ca_{(s)}$	-2,84	$CuCl_{(s)}/Cu_{(s)}$	0,12	$Cl_{2(g)}/Cl^-$	1,36
$Na^+/Na_{(s)}$	-2,71	Sn^{4+}/Sn^{2+}	0,15	ClO_4^-/Cl^-	1,39
$Mg^{2+}/Mg_{(s)}$	-2,36	Cu^{2+}/Cu^+	0,16	$Cl_{2(aq)}/Cl^-$	1,39
H_2/H^-	-2,25	SO_4^{2-}/H_2SO_3	0,16	$HClO/Cl^-$	1,50
$Be^{2+}/Be_{(s)}$	-1,85	$S_{(s)}/H_2S_{(g)}$	0,17	Mn^{3+}/Mn^{2+}	1,50
$Al^{3+}/Al_{(s)}$	-1,66	$AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$	0,22	MnO_4^-/Mn^{2+}	1,51
$Mn^{2+}/Mn_{(s)}$	-1,18	$Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{()}$	0,27	$Au^{3+}/Au_{(s)}$	1,52
$Zn^{2+}/Zn_{(s)}$	-0,76	$As^{3+}/As_{(s)}$	0,30	$HClO_2/Cl^-$	1,58
$CO_2/H_2C_2O_4$	-0,48	$Cu^{2+}/Cu_{(s)}$	0,34	$HClO/Cl_{2(g)}$	1,63
$S_{(s)}/S^{2-}$	-0,45	$Cu^+/Cu_{(s)}$	0,52	$Au^+/Au_{(s)}$	1,68
$Cd^{2+}/Cd_{(s)}$	-0,40	I_3^-/I^-	0,54	Pb^{4+}/Pb^{2+}	1,69
$PbI_{2(s)}/Pb_{(s)}$	-0,36	MnO_4^-/MnO_4^{2-}	0,56	$MnO_4^-/MnO_{2(s)}$	1,70
$Co^{2+}/Co_{(s)}$	-0,28	H_3AsO_4/H_3AsO_3	0,56	Ce^{4+}/Ce^{3+}	1,74
$PbCl_{2(s)}/Pb_{(s)}$	-0,27	$Hg_2SO_{4(s)}/Hg_{()}$	0,61	H_2O_2/H_2O	1,76
$Ni^{2+}/Ni_{(s)}$	-0,25	$I_{2(aq)}/I^-$	0,62	Co^{3+}/Co^{2+}	1,84
$As_{(s)}/AsH_{3(g)}$	-0,22	$Cu^{2+}/CuBr_{(s)}$	0,65	$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	1,96
$Sn^{2+}/Sn_{(s)}$	-0,14	$SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$	0,67	O_3/O_2	2,07
$Pb^{2+}/Pb_{(s)}$	-0,13	O_2/H_2O_2	0,69	$S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$	2,08
$N_{2(g)}/NH_{3(aq)}$	-0,09	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77	F_2/F^-	2,87
$Fe^{3+}/Fe_{(s)}$	-0,06	$Ag^+/Ag_{(s)}$	0,80	F_2/HF	3,05
$H_2O/H_{2(g)}$	0	$Hg_2^{2+}/Hg_{()}$	0,80		
		NO_3^-/NO_2^-	0,83		
		$Hg^{2+}/Hg_{()}$	0,85		
		HNO_2/NH_4^+	0,86		
		NO_3^-/NH_4^+	0,87		
		Hg^{2+}/Hg_2^{2+}	0,91		
		NO_3^-/HNO_2	0,94		
		$Pd^{2+}/Pd_{(s)}$	0,99		
		$Br_{2(aq)}/Br^-$	1,05		
		$Br_{2()}/Br^-$	1,06		
		$Pt^{4+}/Pt_{(s)}$	1,15		
		$ClO_3^-/HClO_2$	1,18		
		$IO_3^-/I_{2(aq)}$	1,19		
		$Pt^{2+}/Pt_{(s)}$	1,19		
		ClO_4^-/ClO_3^-	1,20		

5.2.5 Électrode de Calomel Saturé(E.C.S)(Hg_2Cl_2/Hg)

L'électrode au calomel est l'électrode de référence la plus couramment utilisée. Le calomel est l'ancien terme désignant le chlorure de mercure I ; Hg_2Cl_2. Le système électrochimique de l'électrode est constitué de : $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$, KCl saturé. Le potentiel de cette électrode est : $\mathbf{E}^o = 0,244\ V$ à 25^oC, dans KCl saturé. $\mathbf{E}^o = 0,282\ V$ dans KCl 1M. Et $\mathbf{E}^o = 0,334\ V$ dans KCl 0,1M. Cette électrode est utilisée comme électrode de référence pour les dosages pH-métriques et pour la plupart des dosages potentiométriques exceptés ceux où les ions chlorures seraient susceptibles de réagir avec un composé présent dans la solution, comme avec les ions Ag^+ avec lesquels les ions chlorures forment un précipité, AgCl, dans quel cas on utilisera une électrode au sulfate mercureux.



équation s'écrit : $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg_{(\ell)} + 2Cl^-$
Symbolisée par : $Pt|Hg_{(\ell)}|Hg_2Cl_2(s)$

Remarque :

Il existe autres électrodes :

- *Électrode de verre (utilisé pour la mesure du pH)*
- *Électrode combiné*
- *L'électrode à chlorure d'argent*
- *Électrode du sulfate mercureux*

5.2.6 Formule de Nerst

Soit le couple ox/red du même couple :

$$\alpha ox + n\,e^- \rightleftharpoons \beta red$$

Le potentiel $\mathbf{E}$ *de cette électrode est donné par la formule de NERST .*

$$\mathbf{E}(ox/red) = \mathbf{E}^o(ox/red) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\mathbf{a}^\alpha(ox)}{\mathbf{a}^\beta(red)}$$

- *T la température absolue (K).*
- *R la constante des gaz parfaits.*($R = 8.314\,JK^{-1}\,mol.\ell^{-1}$)
- $\mathcal{F} = N_A e = 96480\,C\,mol.\ell^{-1}$ *le Farad.*
- n *le nombre d'électrons échangés.*
- a *s'appelle l'activité qui représente pour :*

▶ *Gaz*

$$\mathbf{a} = P\ (pression)$$

- *La phase condensé pure sous 1 bar*

$$\mathbf{a} = 1$$

- *Les solutés dilués (ioniques ou moléculaires) et sous un bar*

$$\mathbf{a}(\mathbf{X}) = [X]$$

5.3 Prévision d'une réaction redox

Soit la pile :

$$\ominus red_1|ox_1||ox_2|red_2 \oplus$$

On a :

- $Ox_2 + n_2e^- \rightleftharpoons red_2 \quad \mathbf{E}_2$
- $red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + n_1e^- \quad \mathbf{E}_1$

L'équation de la réaction :

$$n_1ox_2 + n_2red_1 \rightleftharpoons n_1red_2 + n_2ox_1$$

Le quotient de la réaction $\mathbb{Q}_r$ *est donné par :*

$$\mathbb{Q}_r = \frac{\mathbf{a}^{n_2}(ox_1)a^{n_1}(red_2)}{\mathbf{a}^{n_1}(ox_2)\mathbf{a}^{n_2}(red_1)}$$

Appliquons la loi de NERST pour chaque demi équation :

$\star \quad \mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_2^o + \frac{RT}{n_2\mathcal{F}} \ln \frac{\mathbf{a}(ox_2)}{\mathbf{a}(red_2)}$; $\quad \star \quad \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1^o + \frac{RT}{n_1\mathcal{F}} \ln \frac{\mathbf{a}(ox_1)}{\mathbf{a}(red_1)}$

On tire que :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_2^o - \mathbf{E}_1^o - \frac{RT}{n_1n_2\mathcal{F}} \ln \mathbb{Q}_r$$

On pose :

$$\mathbf{E}^o = \mathbf{E}_2^o - \mathbf{E}_1^o$$

on conclut que

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^o - \frac{RT}{n_1n_2\mathcal{F}} \ln \mathbb{Q}_r$$

A l'équilibre (la pile ne débite aucun courant) alors $\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_1$ *et* $\mathbb{Q}_r = \mathbf{K}$ *d'où :*

$$\mathbf{E}^o = \frac{RT}{n_1n_2\mathcal{F}} \ln \mathbf{K} \Longrightarrow \ln \mathbf{K} = \frac{n_1n_2\mathcal{F}\mathbf{E}^o}{RT}$$

Si $T = 298K$ *alors on aura*

$$\log \mathbf{K} = \frac{n_1 n_2 \mathbf{E}^o}{0,06} \Longrightarrow \mathbf{K} = 10^{\dfrac{n_1 n_2 \mathbf{E}^o}{0,06}}$$

Pour $n_1 = n_2 = 1$ *on a :*

- *Si* $\mathbf{E}^o = \mathbf{E}_2^o - \mathbf{E}_1^o > 0.25 \Longrightarrow \mathbf{K} > 1,5.10^4$ *: la réaction est quantitative dans le sens direct.*
- *Si* $\mathbf{E}^o = \mathbf{E}_2^o - \mathbf{E}_1^o < -0.25 \Longrightarrow \mathbf{K} < 10^{-4}$ *: la réaction est quantitative dans le sens indirect .*
- *Si* $-0,25 < \mathbf{E}^o = \mathbf{E}_2^o - \mathbf{E}_1^o < 0.25 \Longrightarrow$*équilibre.*